

POLYETHER ESTER AND POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION CONTAININ THE SAME

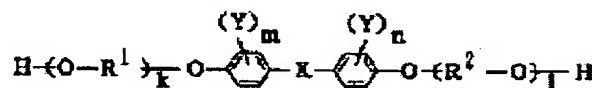
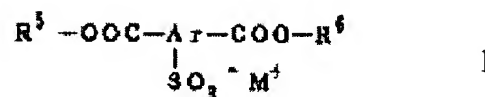
Patent number: JP9025335
Publication date: 1997-01-28
Inventor: ITO TAKASHI; KIDO NOBUAKI; MATSUMURA SHUNICHI
Applicant: TEIJIN LTD
Classification:
- international: C08G63/688; C08L69/00; C08G63/00; C08L69/00;
 (IPC1-7): C08G63/688; C08L69/00
- european:
Application number: JP19950177202 19950713
Priority number(s): JP19950177202 19950713

Report a data error here

Abstract of JP9025335

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyether ester which can impart permanent antistatic effect to a polycarbonate resin by polycondensing an aromatic dicarboxylic acid component of a specified composition with three specified glycol components.

SOLUTION: This polyether ester is obtained by polycondensing a 6-20C aromatic dicarboxylic acid containing 2-50mol% sulfonate-substituted aromatic dicarboxylic acid of formula I (wherein Ar is a trivalent aromatic group; R<5> and R<6> are each H, a 1-6C alkyl or the like; and M<+> is a metal ion or the like) with 5-80wt.%, based on the total weight of the components, poly(alkylene oxide) glycol of a number-average molecular weight of 200-50,000, 5-40wt.%, based on the total weight of the components, haloglycol of formula II (wherein X is a bivalent alkylene, -SO₂ or the like; (k) and (l) are each 1-20; Y is a halogen, R<1> and R<2> are each a 2-4C alkylene; and (m) and (n) are each 0-4) and a 2-8C aliphatic glycol.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-25335

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 63/688	NNK		C 0 8 G 63/688	NNK
C 0 8 L 69/00	LPR		C 0 8 L 69/00	LPR

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平7-177202

(22)出願日 平成7年(1995)7月13日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 伊藤 隆

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 城戸 伸明

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 松村 俊一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

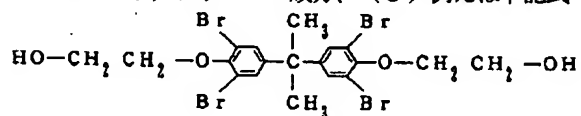
(54)【発明の名称】 ポリエーテルエステル及びそれを含有してなるポリカーボネート樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリカーボネート樹脂の本来有する透明性を損うことなく、水洗しても制電性能が低下しない永久的な帯電防止効果を有するポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【構成】 (1)スルホン酸塩基で置換された特定の芳香族ジカルボン酸成分を含む芳香族ジカルボン酸成分、

(2)数平均分子量200～50000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール成分、(3)例えば下記式



で表されるハロゲン原子含有ジオール成分、及び(4)炭素数2～8の脂肪族グリコール成分よりなる制電性ポリエーテルエステル(A)、及び(A)を5～40重量部含有してなるポリカーボネート樹脂組成物。

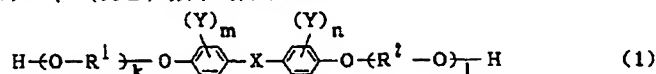
1

2

【特許請求の範囲】

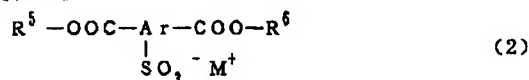
【請求項1】 (A1)炭素数6～20の芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル、(A2)数平均分子量*

*200～50000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、(A3)下記式(1)【化1】



〔式(1)中、Xは—C(R')—(R')—〔ここでR'及びR'はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数5～6のシクロアルキル基を表し、R'とR'とは互いに結合していてもよい。〕で表される2価のアルキレン基、—SO₂—あるいは—O—である。k及びlはそれぞれ独立に1～20の整数である。Yは、Cl、BrまたはIであり、R'及びR'はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基である。m及びnはそれぞれ独立に0～4の整数であり、これらは同時に0になることはない。〕で表されるハロゲン原子含有グリコール、及び(A4)炭素数2～8の脂肪酸グリコール、を重縮合して得られるポリエーテルエステル(A)であり、上記(A1)が下記式(2)

【化2】



〔式(2)中、Arは炭素数6～12の3価の芳香族基を表し、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。〕で表されるスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステルを2～50モル%含み、上記(A2)の含有量が、(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)の合計量の5～80重量%であり、かつ上記(A3)の含有量が、(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)の合計量の5～40重量%であることを特徴とするポリエーテルエステル。

【請求項2】 請求項1記載のポリエーテルエステル(A)5～40重量%及びポリカーボネート樹脂組成物60～95重量%とから実質的になるポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 請求項2記載のポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対して、イオン性界面活性剤を0.1～10重量部の割合で含有するポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なポリエーテル、及びこれを含むポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは制電性を有するポリエーテルエステル、及びこれを含むことによって、優れた帯電防止効果を示し、かつかかる効果が水洗によっても低下しない永

久帯電防止性能を有するポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート、例えばビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られるポリカーボネートは優れた機械特性、高い熱変形温度、優れた電気的特性及び高い透明性を有し、例えばフィルム、射出成型品の如き種々の広い用途を有する優れた樹脂である。しかしながら、この樹脂は電気絶縁性が高く、10¹¹Ω以上の高い表面抵抗率を有するため、摩擦等により容易に静電気が発生し、蓄積され易い。したがって、成形加工時又は成形された後において例えば塵埃を吸着し、商品価値を損なったり、電撃現象を生じその取扱いに支障をきたしたり、危険をもたらしたりする等の欠点を有している。

【0003】このような欠点を除くため、アルキルスルホン酸塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩等のイオン性帯電防止剤(界面活性剤)を添加剤としてポリカーボネート樹脂中に練り込む方法が、帯電防止効果のみならず経済性に優れるために一般的に採用されてきた。

【0004】特公昭55-4141号公報では、添加剤として脂肪酸モノグリセリドを用いる方法、特開平6-22842号公報では、スルホン酸アミン塩を用いる方法がそれぞれ示されている。

【0005】しかしながら、こうした低分子量の界面活性剤のみを利用する方法では、かかる界面活性剤が樹脂表面に染み出すために、静電効果は高いものの、拭いたり、水洗したりするとその効果が低下するという問題点がある。

【0006】そこで、水洗しても効果がなくならない、永久的な静電効果を付与するものとして、制電性ポリマーを樹脂に混合する方法が記載されている。例えば、特開昭62-273252号公報において、ポリエーテルエステルアミドを制電性ポリマーとしてポリカーボネート樹脂に混合して利用することが記載されている。

【0007】しかしながらポリカーボネート如き透明性を有する熱可塑性樹脂にかかる制電性ポリマーを用いた場合、濁りなどが生じ著しく透明性が損なわれ、透明部材用途としての使用が制限される。

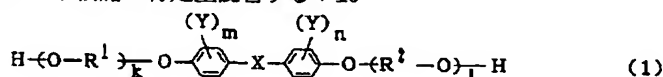
【0008】このように永久的な帯電防止効果、良好な物性、耐熱性、及び透明性を兼ね備えたポリカーボネート樹脂組成物を得ることは非常に困難であるのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水洗等によっても静電効果の低下することのない永久的な帯電防止効果、及び透明性を兼ね備えたポリカーボネート樹脂組成物を、工業的に有利に提供することにある。

【0010】

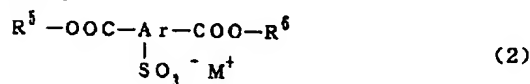
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、スルホン酸塩基で核置換された特定の芳香族ジカルボン酸成分及びハロゲン原子含有グリコール成分を含有してなる特定のポリエーテルエステルを、ポリカーボネート樹脂に特定量混合する*10



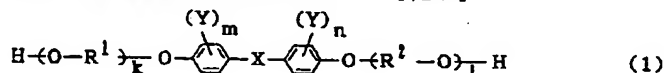
【0013】【式(1)中、Xは-C(R')(R')- [ここでR'及びR'はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数5~6のシクロアルキル基であり、R'とR'とは互いに結合していてもよい。]で表される2価のアルキレン基、-SO₂-あるいは-O-である。k及びlはそれぞれ独立に1~20の整数である。Yは、Cl、BrまたはIであり、R'及びR'はそれぞれ独立に炭素数2~4のアルキレン基である。m及びnはそれぞれ独立に0~4の整数であり、これらは同時に0になることはない。]で表されるハロゲン原子含有グリコール、及び(A4)炭素数2~8の脂肪族グリコール、を重縮合して得られるポリエーテルエステル(A)であり、上記(A1)が下記式(2)

【0014】

【化4】



【0015】【式(2)中、Arは炭素数6~12の3*



【0019】【式(1)中、Xは-C(R')(R')- [ここでR'及びR'はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数5~6のシクロアルキル基であり、R'とR'とは互いに結合していてもよい。]で表される2価のアルキレン基、-SO₂-あるいは-O-である。k及びlはそれぞれ独立に1~20の整数である。Yは、Cl、BrまたはIであり、R'及びR'はそれぞれ独立に炭素数2~4のアルキレン基である。m及びnはそれぞれ独立に0~4の整数であり、これらは同時に0になることはない。]で表されるハロゲン原子含有グリコール、及び(A4)炭素数2~8の脂肪族グリコール、を重縮合することにより得ることができる。

【0020】ここで、炭素数6~20の芳香族ジカルボ

*ことにより、かかるポリカーボネート樹脂の諸物性、特に透明性を損なうことなく、大きい制電性を永久的に付与できることを見だし、本発明に到達した。

【0011】すなわち本発明は、(A1)炭素数6~20の芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル、(A2)数平均分子量200~50000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、(A3)下記式(1)

【0012】

【化3】

※価の芳香族基を表し、R'及びR'はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~12のアリール基を表し、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]で表されるスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステルを2~50モル%含み、上記(A2)の含有量が、(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)の合計量の5~80重量%であり、かつ上記(A3)の含有量が、(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)の合計量の5~40重量%であることを特徴とするポリエーテルエステルである。

【0016】以下、本発明を詳述する。

【0017】本発明のポリエーテルエステル(A)は、(A1)炭素数6~20の芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル、(A2)数平均分子量200~50000のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、(A3)下記式(1)

【0018】

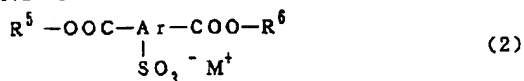
【化5】

ン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。また炭素数6~20の芳香族ジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジエチル、2,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,7-ナフタレンジカルボン酸ジエチル等を挙げることができる。これらは芳香環にアルキル基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。これらのうちで、取り扱い性の点からは、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルが好ましい。

【0021】本発明において、上記芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル(A1)は、下記式(2)

【0022】

【化6】



【0023】で表されるスルホン酸塩基(−SO₃[−]M⁺)で置換された芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステルを2〜50モル%含むことが必要である。

【0024】上記式(2)において、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1〜6のアルキル基又は炭素数6〜12のアリール基を表し、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基の炭素数1〜3のアルキル基である。

【0025】ここで、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンの内から選ばれるイオンを表す。M⁺としてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、亜鉛イオン、テトラブチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン等である。これらのイオンの内金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオン、亜鉛イオン、バリウムイオンがより好ましい。ただし2価の金属イオンの場合にはスルホン酸塩基2モルに対し、金属イオン1モルが対応するものとする。

【0026】上記式(2)中のArは、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭素数6〜12の3価の芳香族基であり、これらはまた、アルキル基、フェニル基、ハロゲン、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

【0027】かかる芳香族ジカルボン酸としては、4ーナトリウムスルホーイソフタル酸、5ーナトリウムスルホーイソフタル酸、4ーカリウムスルホーイソフタル酸、5ーカリウムスルホーイソフタル酸、2ーナトリウムスルホーテレフタル酸、2ーカリウムスルホーテレフタル酸、4ースルホーイソフタル酸亜鉛、5ースルホーイソフタル酸亜鉛、2ースルホーテレフタル酸亜鉛、4ースルホーイソフタル酸バリウム、5ースルホーイソフタル酸バリウム、2ースルホーテレフタル酸バリウム、4ースルホーイソフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、5ースルホーイソフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、4ースルホーイソフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、5ースルホーイソフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、2ースルホーテレフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、2ースルホーテレフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、4ーナトリウムスルホー2、6ーナフタレンジカルボン酸、4ーナトリウムスルホー2、7ーナフタレンジカルボン酸、4ーカリウムスルホー

ー2、6ーナフタレンジカルボン酸、4ースルホー2、6ーナフタレンジカルボン酸亜鉛塩、4ースルホー2、6ーナフタレンジカルボン酸バリウム塩等を挙げることができる。また芳香族ジカルボン酸エステルとしては、上記に具体的に列記した芳香族ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等を挙げることができる。

【0028】これらの中で、R⁵及びR⁶がともにメチル基又はエチル基であり、Arがベンゼン環であり、M⁺がナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオンであることが、制電性、重合性、機械特性、色調等の面でより好ましい。

【0029】上記式(2)で表される化合物は、さらに好ましくは4ーナトリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、5ーナトリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、4ーカリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、5ーカリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、2ーナトリウムスルホーテレフタル酸ジメチル、2ーカリウムスルホーテレフタル酸ジメチル等である。

【0030】本発明によれば、上記式(2)で表されるスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステルの量は、使用する芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル(A1)全体の2〜50モル%に相当する量、すなわち、上記式(2)で表わされる化合物が、芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル全体の2〜50モル%を占めるように共重合させる。かかる化合物の割合が2モル%未満では、ポリカーボネート樹脂に含有せしめた際のポリカーボネート樹脂組成物の帯電防止効果が十分ではない。また50モル%を超えると、重合反応が困難になり、十分な重合度のポリエーテルエステル(A)を得にくくなったり、また取り扱い性が悪化する。上記式(2)で表される芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステルの好ましい使用割合は、芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル(A1)の3〜40モル%であり、より好ましくは4〜30モル%である。

【0031】本発明におけるポリエーテルエステル(A)の構成成分の一つであるポリ(アルキレンオキシド)グリコール(A2)としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを共重合してなるポリ(アルキレンオキシド)グリコールが挙げられる。かかるポリ(アルキレンオキシド)グリコールとしては、ポリエチレングリコールが好ましい。

【0032】かかるポリ(アルキレンオキシド)グリコール(A2)の数平均分子量は200〜50000であるものを用いる。かかる分子量が200に満たない場合には、十分な制電効果が得られない。また、実用性の点からは、かかる分子量の上限は50000程度である。ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの好ましい数平均分子量は500〜40000であり、より好ましくは

10

20

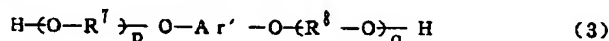
30

40

50

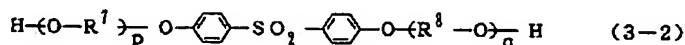
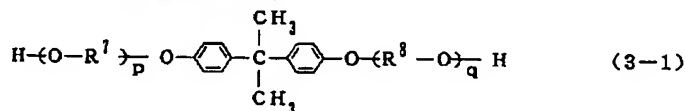
1000~30000である。

【0033】ポリ(アルキレンオキシド)グリコール(A2)の使用量は、ポリエーテルエステル(A)を構成する(A2)の含有量が(A1)、(A2)、後述する(A3)、及び後述する(A4)の仕込みの合計量の5~80重量%となるようにする。5重量%より少ないと帯電防止効果が十分でなく、80重量%より多い場合には、取り扱い性及耐熱性が良くない傾向になる。好ましい使用量は、(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)



【0036】[式(3)中、Ar'は2価の芳香族基であり、R¹及びR²はそれぞれ独立にエチレン基またはプロピレン基であり、p及びqはそれぞれ独立に1~20の整数である。]

上記式(3)で示されるジオール化合物は下記式(3-※



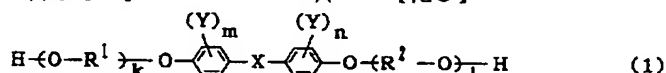
【0038】[式(3-1)及び(3-2)中、R¹及びR²、p及びqは上記式(3)と同じである。]

上記ジオール化合物は、上記(3-1)におけるR¹及びR²がともにエチレン基であるビスフェノールAのエチレンオキシド付加物がより好ましい。

★【0039】本発明におけるポリエーテルエステル(A)の構成成分の1つであるハロゲン原子含有グリコール(A3)は、下記式(1)

【0040】

【化9】

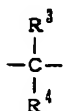


【0041】で表される。

【0042】上記式(1)において、Xは下記式

【0043】

【化10】



【0044】[式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数5~6のシクロアルキル基であり、R³とR⁴とは互いに結合していてもよい。]で表される2価の(シクロ)アルキレン基、-SO₂-基または-O-基である。Xとしては、好ましくは、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、-SO₂-基が挙げられる。

【0045】上記式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数2~4のアルキレン基であり、エチレン基、プロピレン基が好ましい。

★4)の合計量の10~60重量%であり、より好ましくは12~50重量%である。

【0034】また、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールには、本発明の効果を損なわれない範囲において、下記式(3)で示されるジオール化合物が含まれていてもよい。

【0035】

【化7】

※1)及び(3-2)で表される化合物を好ましく用いることができる。

【0037】

【化8】

【0046】k及びlはそれぞれ独立に、1~20の整数である。20を越えると、ポリカーボネート樹脂組成物の透明性向上の効果が小さくなる。好ましくは1~10、より好ましくは1~5、更に好ましくは1~3の整数である。

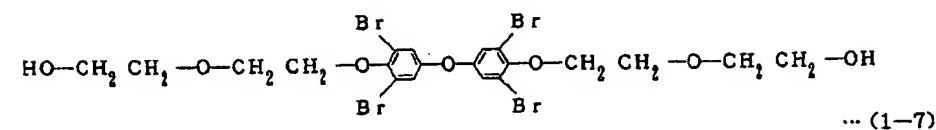
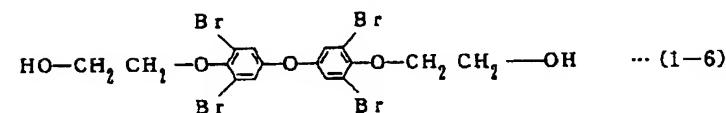
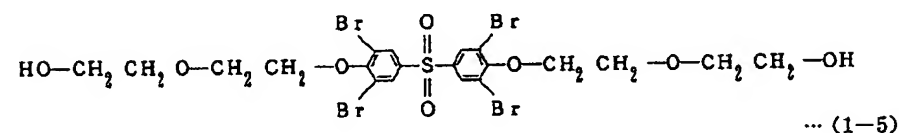
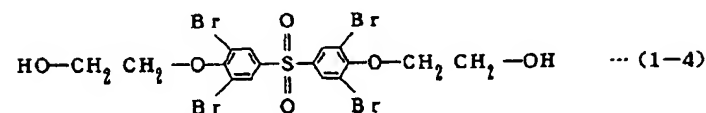
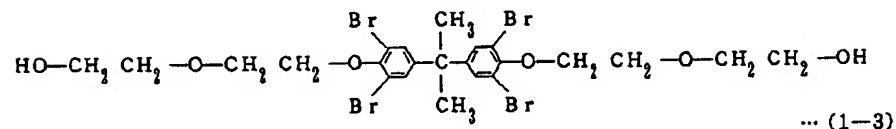
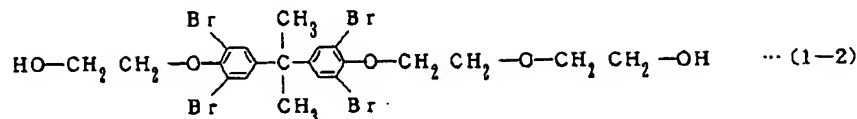
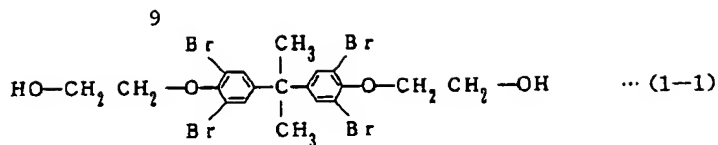
【0047】yは、Cl、BrまたはI原子である。これらのうち得られるポリエーテルエステル(A)の熱安定性及びポリカーボネート樹脂組成物の透明性の点でBr原子が好ましい。

【0048】更に、m、nはそれぞれ独立に0~4の整数であるが、同時に0になることはない。好ましくはm、nはともに1または2であり、更に好ましくは、m、nはともに2である。

【0049】かかるハロゲン原子含有グリコールとしては、下記式で表される化合物が例示できる。

【0050】

【化11】



【0051】これらのうち、式(1-1)、(1-4)、(1-6)で表される化合物を好ましく用いることができ、式(1-1)の化合物を特に好ましく用いることができる。

【0052】ハロゲン原子含有グリコール(A3)の使用量は、ポリエーテルエステル(A)を構成する(A3)の含有量が(A1)、(A2)、(A3)及び後述する(A4)の合計量に対して5~40重量%、いいかえると、実質的に得られるポリエーテルエステル(A)全体の5~40重量%となるようにする。5重量%より少ないと得られるポリカーボネート樹脂組成物の透明性が十分でなく、40重量%より多い場合には、取り扱い性や耐熱性が不十分になることがある。好ましい使用量は、(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)の合計量の7~30重量%であり、より好ましくは、10~20重量%である。

【0053】本発明のポリエーテルエステルは、かかるハロゲン原子含有グリコール(A3)を構成成分とすることによって、該ポリエーテルエステルの屈折率がポリカーボネート樹脂の値に近づくことにより、透明性が維持されると推定される。

【0054】本発明における炭素数2~8の脂肪族グリコール(A4)としては、具体的にはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール等を例示できる。この中で1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールが帯電防止性能や取り扱い性の点で好ましい。

【0055】本発明のポリエーテルエステル(A)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度(濃度1.2g/dl)が0.3以上であることが好ましい。還元粘度が0.3より小さいと帯電防止効果が十分でなく、耐熱

性や、機械物性低下の原因ともなる。還元粘度に対する上限は、ポリマーが実質的に線状の重合体であれば、帯電防止効果の点でも機械物性の点でも高い方が好ましいが、実際の重合の上限は4.0程度である。還元粘度はより好ましくは0.4以上であり、さらに好ましくは0.5以上である。

【0056】本発明のポリエーテルエステル(A)は、上記成分(A1)～(A4)をエステル交換触媒の存在下、150～300℃で加熱溶融し重縮合反応せしめることによって得ることができる。

【0057】エステル交換触媒としては通常のエステル交換反応に使用できるものなら特に制限はない。かかるエステル交換触媒としては、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酢酸第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート等の錫化合物、テトラブチルチタネート等のチタン化合物、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物、酢酸カルシウム等のカルシウム化合物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩等を例示することができる。これらのうちテトラブチルチタネートが好ましく用いられる。

【0058】また、上記触媒の使用量としては、通常のエステル交換反応における使用量でよく、概ね、使用する芳香族ジカルボン酸及び／又はそのエステル1モルに対し、0.01～0.5モル%が好ましく、0.03～0.3モル%がより好ましい。

【0059】また、反応時には酸化防止剤等の各種安定剤を併用することも好ましい。

【0060】これら(A1)～(A4)の化合物を加熱溶融し重縮合する温度としては、初期反応として、150℃から200℃で数十分から十数時間エステル化反応及び／又はエステル交換反応を留出物を留去しながら行った後、反応物を高分子量化する重合反応を180℃から300℃で行う。180℃より温度が低いと反応が進まず、300℃より温度が高いと、分解などの副反応が起こりやすくなるためである。重合反応温度は200℃から280℃がより好ましく、220℃から250℃が更に好ましい。この重合反応の反応時間は反応温度や触媒量にもよるが、通常は数十分から数十時間程度である。

【0061】本発明のポリカーボネート樹脂組成物はポリエーテルエステル(A)5～40重量部、及びポリカーボネート樹脂(B)95～60重量部とから主となる。かかるポリエーテルエステル(A)が5重量部より少ないと、該樹脂組成物の制電効果が不十分になることがある。また40重量部を超えると、ポリカーボネート樹脂自体の透明性が大きく低下することがある。好ましい割合は、ポリエーテルエステル(A)7～30重量部、ポリカーボネート樹脂(B)93～70重量部である。

【0062】上記ポリカーボネート樹脂(B)は、ビス

フェノール類とホスゲン、ジアリールカーボネート等のカーボネート前駆体とから製造される、当該分野における従来公知のものが使用できる。これらのうちビスフェノール類として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いたポリカーボネート樹脂が好ましい。

【0063】かかるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は10000～30000程度とすることが好ましい。

10 【0064】本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、上記のポリエーテルエステル(A)、ポリカーボネート樹脂(B)、さらに必要に応じて、後述のイオン性界面活性剤、及び各種の添加剤を、通常用いられている方法で、溶融混練することにより容易に製造することができる。中でも2軸押し出し機を利用した溶融混練が好ましい。混合の温度は、用いるポリカーボネート(B)にもよるがおおむね200℃から300℃程度であり、好ましくは220℃から280℃である。

20 【0065】本発明のポリエーテルエステルを含有するポリカーボネート樹脂組成物は、これ自体で優れた永久制電性を示すが、さらにイオン性界面活性剤を含有せしめると更に優れた制電性能を示すので好ましい。

【0066】かかる界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のイオン性界面活性剤が好ましい。アルキルスルホン酸塩としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸カリウム、デシルスルホン酸ナトリウム、デシルスルホン酸カリウム、セチルスルホン酸ナトリウム、セチルスルホン酸カリウムを例示することができる。アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸カリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸カリウムを例示することができる。これらのイオン性界面活性剤は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

30 【0067】こうしたイオン性界面活性剤は、ポリカーボネート樹脂組成物100重量部に対して、0.1～10重量部の割合とする。0.1重量部より少ないと帯電防止性能の含有効果が十分ではなく、10重量部を超えると物性低下の原因になったり、取り扱い性の低下を招くからである。かかるイオン性界面活性剤としては0.5～5重量部が好ましく、1～3重量部がさらに好ましい。

【0068】本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物には、透明性を損なわない程度に必要なに応じて各種添加剤を加えてもよい。かかる各種の添加剤としては、ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウンスカー、炭素繊維、アスベスト等の織

維状強化材、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレ一、酸化チタン、酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属フレーク、金属粉末等の各種充填剤、リン酸エステル、亜リン酸エステルに代表される熱安定剤あるいは酸化安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、難燃化剤、難燃助剤、可塑剤などの添加剤を適宜配合しても差し支えない。

【0069】本発明により得られるポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品は、制電性に優れ、かつ透明性が良好であることが特徴である。例えば制電性についてはその表面固有抵抗値が $10^{11}\Omega$ 以下程度、透明性については、ハンターの色差式における明度指数値 L が、20以上程度であることが好ましい。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、ポリカーボネート樹脂の本来有する透明性を損なうことなく、水洗しても制電性能が低下しない永久的な帯電防止効果を有するポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。したがって、OA機器、電子部材、自動車のハウジング、医療用部材、各種容器、カバー、フィルム、シート等に有用である。

【0071】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明の好ましい態様について記載するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中「部」は「重量部」を意味する。

【0072】還元粘度は、特に指定のない限りフェノール/テトラクロロエタン（重量比60/40）の混合溶媒中において濃度1.2（g/dl）、35℃にて測定した値である。

【0073】ガラス転移温度（ T_g ）及び融点（ T_m ）は、DSCにより、昇温速度10℃/分で測定した。

【0074】衝撃強度はASTM D256に従い1/8インチで、熱変形温度（HDT）はASTM D648に従い、1/8インチ、荷重18.6kg/cm²で測定した。

【0075】表面固有抵抗率は、ポリカーボネート樹脂組成物の成型品を20℃、湿度65%の雰囲気中で24時間放置した後、超絶縁計（東亜電波工業株式会社製SM-8210）を用いて印加電圧1000Vにて、水洗の前後に測定した。成型品の水洗は、30℃の流水で2時間洗浄を行い、清浄な紙で水分をふき取った。

【0076】成型品の透明性については、JIS Z 8730に従って、ハンターの色差式における明度指数 L により評価した。測定は、日本電色工業（株）製Z-300Aにより、サンプル厚2mmで透過法により測定した。

【0077】【実施例1】30部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、78部のジメチルテレフタレート、89部の1,6-ヘキサジオール、70部のポ

リエチレングリコール（数平均分子量2000）、35部の2,2-ビス（3,5-ジブプロモ-4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、及び0.1部のテトラブチルチタネートを精留塔及び攪拌装置を備えた反応器を入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、200℃に昇温した。200℃でメタノールを留去しながら180分間反応を行った後、反応物を攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、反応留出物を留去しながら120分かけて240℃まで昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後1.2mmHgとし、重合体を得た。得られたポリエーテルエステル重合体の還元粘度は1.24、 T_m は111℃であり、 T_g は検出できなかった。

【0078】【実施例2】24部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、78部の2,6-ジメチルナフタレート、70部の1,6-ヘキサジオール、102部のポリエチレングリコール（数平均分子量2000）、51部の2,2-ビス（3,5-ジブプロモ-4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、及び0.1部のテトラブチルチタネートを、精留塔及び攪拌装置を備えた反応器を入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、200℃に昇温した。200℃でメタノールを留去しながら180分間反応を行った後、反応物を攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、反応留出物を留去しながら120分かけて240℃まで昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後30mmHgとし、高粘度の重合体を得た。かかるポリエーテルエステルの赤外吸収スペクトルを図1に示す。得られたポリエーテルエステルの還元粘度は0.47、 T_m は121℃であり、 T_g は検出できなかった。

【0079】【実施例3】24部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、78部の2,6-ジメチルナフタレート、71部の1,6-ヘキサジオール、111部のポリエチレングリコール（数平均分子量2000）、111部の2,2-ビス（3,5-ジブプロモ-4-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、及び0.1部のテトラブチルチタネートを精留塔及び攪拌装置を備えた反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、200℃に昇温した。200℃でメタノールを留去しながら180分間反応を行った後、反応物を攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、反応留出物を留去しながら120分かけて240℃まで昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後30mmHgとし、高粘度の重合体を得た。得られたポリエーテルエステルの還元粘度は0.41、 T_m は168℃であり、 T_g は検出できなかった。

【0080】【実施例4】24部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、78部の2,6-ジメチルナフタレート、70部の1,6-ヘキサジオール、47部のポリエチレングリコール（数平均分子量200

0)、47部の2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、47部のビスフェノールA-エチレンオキサイド10mol付加物(分子量670、前記式(3-1)中、 R' 及び R'' がともにエチレン基であり、 $p+q=10$ である。)及び0.1部のテトラブチルチタネートを精留塔及び攪拌装置を備えた反応器を入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、200℃に昇温した。200℃でメタノールを留去しながら180分間反応を行った後反応物を、攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、反応留出物を留去しながら120分かけて240℃まで昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後30mmHgとし、高粘度の重合体を得た。得られたポリエーテルエステルの還元粘度は0.37、 T_m は113℃であり、 T_g は検出できなかった。

【0081】[実施例5] 24部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、78部の2, 6-ジメチルナフタレート、70部の1, 6-ヘキサジオール、111部のポリエチレングリコール(数平均分子量2000)、56部の2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、56部のビスフェノールA-エチレンオキサイド10mol付加物(分子量670、前記式(3-1)中、 R' 及び R'' がともにエチレン基であり、 $p+q=10$ である。)及び0.1部のテトラブチルチタネートを精留塔及び攪拌装置を備えた反応器を入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、200℃に昇温した。200℃でメタノールを留去しながら180分間反応を行った後反応物を、攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、反応留出物を留去しながら120分かけて240℃まで

昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後30mmHgとし、高粘度の重合体を得た。得られたポリエーテルエステルの還元粘度は0.60、 T_m は170℃であり、 T_g は検出できなかった。

【0082】[実施例6~10] 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとホスゲンとから製造されるポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)に実施例1~5で製造した各ポリエーテルエステル、及びイオン性界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの表記の量を30mmφ同方向回転2軸エクストルーダー(池貝鉄工(株)製、PCM30)を用いて、ポリマー温度280℃、平均滞留時間約10分の条件下で熔融混練し、これをベレット化した。次に射出成型機(名機製作所(株)製M-50B)を用いて、シリンダー温度260℃、金型温度50℃にて射出成形を行い、2mm厚の成型品を製造し、 L 値及び表面固有抵抗の測定を行った。機械物性と共に、結果を表1に示す。

【0083】[比較例1] 実施例6~10で用いたポリカーボネート樹脂を、実施例6~10と同様に成形し評価した。結果を表1に併記した。

【0084】[比較例2] 実施例6~10において用いたポリエーテルエステルの代わりに、Elf Atochem Japan製、ポリエーテルエステルアミド「PEBAX(MX1723B)」を用いて、実施例6~10と同様にして成型品を得、透明性の評価を行ったところ、 L 値は5であった。

【0085】

【表1】

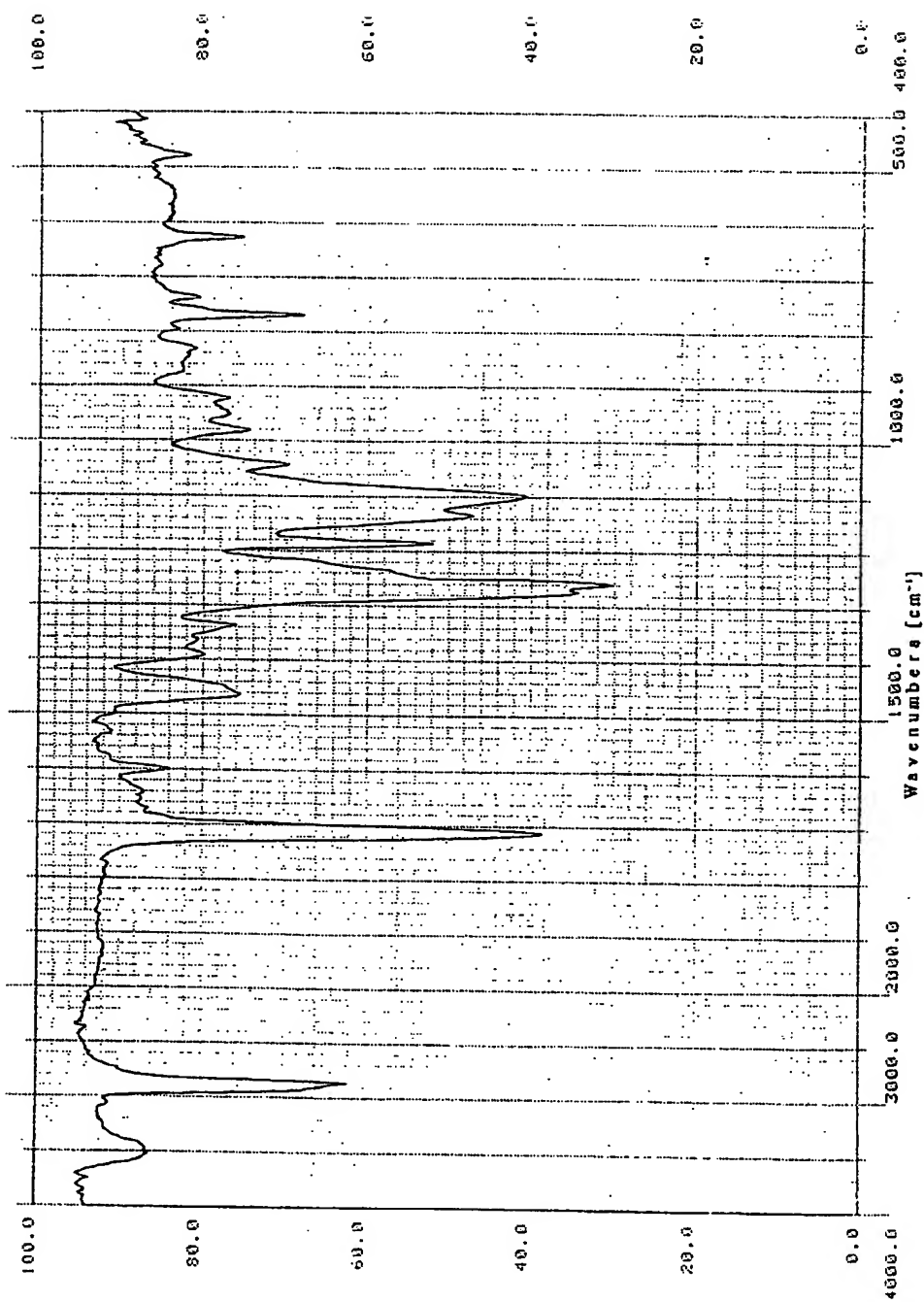
	実 施 例					比 較 例
	6	7	8	9	10	1
ポリカーボネート樹脂 (部)	88	88	88	88	88	100
実施例1のポリマー (部)	10					
" 2 " (部)		10				
" 3 " (部)			10			
" 4 " (部)				10		
" 5 " (部)					10	
ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム (部)	2	2	2	2	2	
L 値	20	22	21	49	21	94
表面固有抵抗率						
水洗前 log R (Ω)	11.0	12.2	11.7	12.9	11.8	>16
水洗後 log R (Ω)	10.9	12.0	11.1	13.4	12.0	>16
衝撃強度 (kg・cm/cm)	60	83	56	14	54	64
アイゾット、ノッチ付 熱変形温度 (℃)	110	119	120	115	122	134

【0086】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂自体の本来の透明性を大きく損うことなく、その表面固有抵抗率が水洗の前後で変わらず、永久的な制電効果を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2で得られたポリエーテルエステルの赤外吸収スペクトルチャート。

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)